

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juni 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/046045 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 63/80**,
63/88, 63/90, 63/78, B29B 13/02, 9/16, B01J 19/18

(74) Anwalt: **GRÜNECKER KINKELDEY STOCKMAIR
& SCHWANHÄUSSER**; Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08769

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2002 (06.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 58 793.7 30. November 2001 (30.11.2001) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **OTTO, Brigitta** [DE/DE]; Bergstrasse 6a, 14715 Milow (DE). **REITZ, Hans** [DE/DE]; Helgebornstrasse 42, 61191 Rosbach (DE). **ALSHEIMER, Gerd** [DE/DE]; Maingrabenstrasse 7, 63477 Maintal (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING HIGHLY CONDENSED POLYESTERS IN THE SOLID PHASE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON HOCHKONDENSIERTEN POLYESTERN IN DER FESTEN PHASE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing highly condensed polyesters in the solid phase by means of crystallisation, with or without a subsequent solid-phase polycondensation, for producing bottles, sheets, films and high tenacity commercial fibres.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase unter Einsatz einer Kristallisation mit oder ohne anschließende Festphasenpolykondensation zur Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten technischen Fäden.



WO 03/046045 A1

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase

5

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase unter Einsatz einer Kristallisation mit oder ohne anschließende
10 Festphasenpolykondensation zur Herstellung von Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten technischen Fäden.

Die bekannten aromatischen Polyester oder Copolyester, insbesondere Polyethylenterephthalat und dessen Copolymere mit geringen Anteilen von beispielsweise Isophthalsäure oder Cyclohexandimethanol, Polybutylenterephthalat,
15 Polytrimethylenterephthalat, Polyethylen-naphthalat und deren Copolyestern, die als Rohstoff für Fasern, Filme und Verpackungen dienen, werden so vorbereitet, daß die Polyesterschmelze in der Schmelzepolykondensationsstufe auf eine mittlere Endviskosität gebracht wird. Der mittlere Polykondensationsgrad, ausgedrückt in der Intrinsischen Viskosität (I.V.), bewegt sich bei Polyethylenterephthalat und seinen entsprechend niedrig modifizierten Copolyestern nach
20 der Schmelzepolykondensation im Bereich zwischen 0.30 - 0.90 dl/g.

Da die Herstellung von Granulaten mit einer I.V. über 0.65 dl/g, insbesondere in konventionellen Autoklaven, kaum möglich ist und hohe Viskositäten > 0.80 dl/g eine wesentliche Kapazitätseinschränkung in der Schmelzepolykondensation nach sich ziehen und außerdem die Polyester für Lebensmittelverpackungen einen sehr niedrigen Acetaldehydwert erfordern, wird nach dem Stand der Technik der Schmelzpolykondensation eine Festphasenpolykondensation (SSP)
30 angeschlossen, die zu einer Erhöhung der I.V. im allgemeinen um 0.05 — 0,4 dl/g und zu einer Absenkung des Acetaldehydgehaltes von etwa 25 - 100 ppm auf Werte < 1 ppm im PET führt.

- In dieser sich an die Schmelzepolykondensationsstufe anschließenden Festphasenpolykondensation wird somit die mittlere Viskosität derart angehoben, daß die für das entsprechende Verwendungsgebiet notwendigen Festigkeiten erreicht werden, der Acetaldehydgehalt bei Lebensmittelverpackungen entsprechend den Anforderungen abgesenkt und der austretende Oligomerenanteil auf ein Mindestmaß reduziert wird. Dabei ist es wichtig, daß außerdem der als Vinylester gebundene Acetaldehyd, auch als Depot-Acetaldehyd bezeichnet, soweit abgebaut wird, daß bei der Verarbeitung des Polyestergranulats zu Verpackungen, insbesondere zu Polyesterflaschen nach dem Streckblas- und Spritzstreckblasverfahren im Polyester nur ein minimaler Acetaldehyd nachgebildet wird. Speziell für die Abfüllung von Mineralwasser in Polyesterflaschen sollten in der Flaschenwand aus Polyethylenterephthalat weniger als 2 ppm Acetaldehyd enthalten sein.
- 15 Neben der SSP sind Verfahren zur Entaldehydisierung von Polyethylenterephthalat durch Behandlung mit Stickstoff oder mit trockener Luft, wie im US-Patent 4,230,819 beschrieben, bekannt. Um den geforderten niedrigen Acetaldehydgehalt im Material zu erhalten, werden Temperaturen bis etwa 230 °C verwendet. Bei Verwendung von Luft ist bei derart hohen Temperaturen mit einem starken thermooxidativen Abbau des Polyesters zu rechnen. Beim Einsatz von Stickstoff erhöhen sich die Kosten für das Gas und die aufwendige Reinigung.
- 20 Im US-Patent 4,223,128 werden Temperaturen bei Einsatz von Luft als Trägergas oberhalb 220 °C ausgeschlossen. Die gewünschte Erhöhung der I.V. wird mit Hilfe großer Mengen trockener Luft mit einem Taupunkt von —40 bis — 80 °C beschrieben. Bei der in den Beispielen dieses Patentess aufgeführten Behandlungstemperatur von 200 °C ist bei kontinuierlichen Verfahren, die ein mehr oder weniger breites Verweilzeitspektrum aufweisen, die oxidative Schädigung einzelner Granulatkörner nicht auszuschließen.
- 25 30

In der SSP wird eine Kettenverlängerung der Polyester in fester Phase, um die in einer Schmelze stärker auftretenden Nebenreaktionen möglichst gering zu halten, und eine Entfernung der schädlichen Nebenprodukte erreicht. Mit dieser

Kettenverlängerung, die sich in einer Erhöhung der I.V. ausdrückt, können Produkte, wie Flaschen oder Reifencord, die eine höhere Festigkeit erfordern, hergestellt werden. Da Polyester jedoch teilkristalline Thermoplaste sind, weisen sie je nach Art einen mehr oder weniger großen amorphen Anteil auf. Diese
5 Tatsache bereitet bei der Durchführung der SSP Schwierigkeiten, da die amorphen Anteile bei den für die SSP notwendigen Temperaturen zu Verklebungen führen, die sogar zum Stillstand der Produktionsanlage führen können.

10 Daher ist es außerdem bekannt, als Vorstufe zur SSP eine Kristallisation der teilkristallinen Chips aus der Schmelzepolykondensation zur Vermeidung der Klebeneigung unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre, bei Temperaturen zwischen 160—210 °C durchzuführen, wie in den US-Patenten 4,064,112, 4,161,578 und 4,370,302 beschrieben.

15 In der WO 94/17122 wird eine 2-stufige Kristallisation mit Vorheizung und Zwischenkühlung vor der SSP zur Vermeidung von Verklebungen offenbart. Die beschriebene SSP-Temperatur liegt bei Temperaturen zwischen 205 und 230 °C.

20 Zur Verbesserung der Qualität der Chips kann, wie in JP 09249744 oder US 5,663,290 beschrieben, mit feuchtem Inertgas vor oder während der SSP gearbeitet werden oder, wie in dem US-Patent 5,573,820 offenbart, können die Chips vorher mit heißem Wasser oder direkt mit Wasserdampf intensiv bei Temperaturen bis zu 200 °C vor der Kristallisation behandelt werden. In diesem
25 Fall ist aber bereits bei den üblichen Temperaturen von > 190 °C mit einem starken unerwünschten Abfall der I.V. durch Hydrolyse im PET zu rechnen.

Ein weiteres Verfahren ist die Behandlung der zu kristallisierenden Chips mit gereinigtem ungetrockneten Stickstoff aus der SSP im Gegenstrom in der
30 zweiten Kristallisationsstufe, wie in EP 222 714 dargelegt. Der dort beschriebene Effekt zur Reduzierung des Acetaldehydgehaltes wird eher als geringfügig bewertet.

Diese Kristallisationsschritte haben das Ziel, den amorphen Anteil des Poly-

esters soweit zu reduzieren, dass die SSP verklebungsfrei durchgeführt werden kann.

Die grundsätzlichen Unterschiede zwischen dem Durchführen einer SSP und einer Kristallisation sind:

1. dass die Verweilzeiten in der Kristallisation erheblich kürzer sind, als in der SSP, wie durchschnittlich 3h im Vergleich zu 5 – 40h, und
 2. in der Kristallisation die physikalischen Vorgänge überwiegen, wie beispielsweise einem in der Regel sehr geringen Anstieg der I.V. von 0,01 bis 0,02 dl/g zu entnehmen, während in der SSP chemische Reaktionen stattfinden, wie an einem Anstieg der I.V. von in der Regel 0,2 bis 0,3 dl/g zu sehen.
- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern in der festen Phase zur Verfügung zu stellen, das einfach durchführbar ist und mit dem gleichzeitig die besonders hohen Qualitätsansprüche an Polyester für Verpackungen bezüglich Farbe, Molmassenverteilung, Acetaldehydgehalt, Acetaldehydnachbildung, Oligomerenanteil und Klebeneigung, und eine signifikante Reduzierung des Abfalls und der Staubbildung beibehalten oder verbessert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern gelöst, umfassend

eine Kristallisation eines Polyestermaterials, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei

- in der 1. Stufe teilkristallines Polyestermaterial bereit gestellt wird, und
- in der 2. Stufe das teilkristalline Polyestermaterial bei für die Kristallisation geeigneten Temperaturen (i) unter mechanischer Störung und Gas im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom, und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom fließt.

Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Herstellung von Granulaten teilkristalliner aromatischer Polyester oder Copolyester, erhältlich aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren bzw. deren Methylestern, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und/oder 4,4-Bisphenyldicarbonsäure und einem oder mehreren Diolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol und/oder Diethylenglykol.

Diese Ausgangsverbindungen können in an sich bekannter Weise nach dem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren der Ver- oder Umesterung unter Verwendung von bekannten Katalysatoren mit einer sich anschließenden Schmelzpolykondensation unter Vakuum zu Polyestermaterial, vorzugsweise zu Granulat verarbeitet werden.

Vorzugsweise werden Polyethylenterephthalat - Homopolymere und Copolymere mit einem Comonomergehalt von kleiner 10 Ma-% verwendet.

In der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird teilkristallines Polyestermaterial bereitgestellt. Bevorzugt hat das teilkristalline Polyestermaterial einen Kristallisationsgrad von etwa 40 bis 48%.

Zum Bereitstellen des Polyestermaterials in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens, kann jedes geeignete teilkristalline Polyestermaterial verwendet werden. Das teilkristalline Polyestermaterial kann durch Kristallisieren eines aus der Schmelzpolykondensation erhaltenen Polyestermaterials erhalten werden. Bevorzugt kann, um das Polyestermaterial in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitzustellen, amorphes Polyestermaterial erhältlich nach der Schmelzpolykondensation, vorzugsweise Granulat, in der 1. Stufe zur Erhöhung des Kristallisationsgrad auf etwa 40 bis etwa 48% unter Verwirbelung mit einem Gasstrom bei geeigneten Temperaturen und Verweilzeiten behandelt werden. Bevorzugte Temperaturen liegen im Bereich von etwa 170 bis etwa 210 °C und bevorzugte Verweilzeiten betragen von bis zu etwa 30 min., vorzugsweise etwa 10 bis etwa 30 min..

Das zur Verwirbelung verwendete Gas ist vorzugsweise Luft und/oder Stickstoff.

Die Herstellung des teilkristallinen Polyestermaterials wird vorzugsweise mittels
5 eines Wirbelbettreaktors durchgeführt. Insbesondere bevorzugt wird die 1. Stufe der Kristallisation in zwei Zonen durchgeführt, wobei die Kristallisation in der ersten Zone 1 in einem Wirbelbett mit Mischcharakteristik und in der zweiten Zone 2 in einem Wirbelbett mit kontrollierter Granulatströmung durchgeführt wird.

10

Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines Wirbelbettreaktors 20, mit dem die Kristallinität eines Polyester-Granulats auf den gewünschten Grad, insbesondere auf 40 bis 48%, erhöht wird. Dabei wird das Granulat über ein Förderorgan 10 in einen mit rechteckigen Fluidisierungsflächen ausgestatteten
15 Wirbelbettkristallisator 20 mit zwei Zonen 30,50 geführt, in dem das Granulat unter ansteigenden Temperaturen von 170 — 210 °C und gegebenenfalls trockenem Gas mit einem Taupunkt von 20 bis -50 °C kristallisiert wird.

Das Gas/Chipsverhältnis kann in der ersten Zone 3-4 und in der zweiten Zone
20 2-3, bei einer Verweilzeit von 10 - 30 min., betragen.

Wie in Fig. 1 dargestellt, kann die Gasführung in der Art erfolgen, dass das Gas über ein Lochblech verteilt, in die erste Zone 30 über eine Gaseinlassöffnung 40 mit einer Gasgeschwindigkeit von 3,2 — 4 m/sec und in die zweite Zone 50
25 über eine Gaseinlassöffnung 40' mit einer Gasgeschwindigkeit von 2,1 - 2,7 m/sec. gelangt (Leerraumgeschwindigkeit) und über einen gemeinsamen Gasaustritt 60 im oberen Bereich den Kristallisator wieder verlässt. Diese Art der Gasführung führt in der ersten Zone 30 zu einem Wirbelbett mit Mischcharakteristik und in der zweiten Zone 50 zu einer Verwirbelung mit kontrollierter Granulatströmung. Der Staubanteil am Austritt des Kristallisators beträgt < 10 ppm.
30

Das nach der ersten Stufe der Kristallisation erhaltene Granulat hat vorzugsweise einen Kristallisationsgrad im Chip von etwa 40 - 48 %.

Das erfindungsgemäß verwendbare, teilkristalline Polyester-
material, fließt in einer 2. Stufe bei für die Kristallisation geeigneten
Temperaturen (i) unter mechanischer Störung und Gas im Gegenstrom, (ii) un-
ter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom, und (iii) ohne mechanische
5 Störung und Gas im Gleichstrom.

Unter "fließen" des Polyestermaterials im Sinne der vorliegenden Erfindung wird
eine Bewegung des Polyestermaterials in einer Richtung verstanden, wobei die
Bewegung beispielsweise durch Gravitation und/oder mechanisches Fördern
10 bewirkt werden kann.

Die Schritte (i) bis (iii) der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden
besonders bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, d.h. das Polyester-
material durchläuft die Schritte (i) bis (iii) in einem kontinuierlichen Strom. Das Poly-
15 ester-
material kann jedoch auch chargenweise in den Schritten (i) bis (iii) be-
handelt werden. Bevorzugt werden die Schritte (i) bis (iii) in der angegebenen
Reihenfolge durchgeführt. Es ist jedoch möglich, die Schritte (i) bis (iii) in jeder
anderen Reihenfolge durchzuführen.

20 Das in der 2. Stufe (i) bis (iii) verwendete Gas ist vorzugsweise Luft oder Stick-
stoff, insbesondere Stickstoff.

Die in der 2. Stufe (i) bis (iii) für die Kristallisation geeignete Temperatur beträgt
vorzugsweise etwa 190 bis etwa 220 °C, bevorzugter 190 bis 215 °C, und ins-
25 besondere 200 bis 210 °C.

Die Verweilzeit des Polyestermaterials in der 2. Stufe (i) beträgt vorzugsweise
etwa 30 bis etwa 60 min., in der 2. Stufe (ii) etwa 30 bis etwa 60 min., und in der
2. Stufe (iii) etwa 60 bis etwa 180 min.

30

Insbesondere bevorzugt wird die 2. Stufe der Kristallisation in drei Zonen eines
Schachtkristallisators durchgeführt, nämlich Zone 3, 4 und 5, in denen die
Schritte (i) bis (iii) der 2. Stufe durchgeführt werden. In Zone 3 wird das Granu-
lat unter periodisch auftretenden mechanischen Störungen mit Gas im Gegen-

strom, in der Zone 4 unter periodisch auftretenden mechanischen Störungen mit Gas im Gleichstrom und in Zone 5 keiner mechanischen Störung und Gas im Gleichstrom unterworfen.

- 5 Die 2. Stufe der Kristallisation wird vorzugsweise in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern durchgeführt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung (70) zum Kristallisieren von Polyester material in Granulatform, wie einem Schachtkristallisator, umfasst drei aufeinanderfolgende Abschnitte (80, 90, 100), wenigstens eine Einlassöffnung (110), die im ersten Abschnitt
10 (80) vorgesehen ist, wenigstens eine Auslassöffnung (12), die im dritten Abschnitt (100) vorgesehen ist, eine Einrichtung zum Bewirken einer mechanische Störung des Polyester materials (130), die im ersten und zweiten Abschnitt (80, 90) vorgesehen ist, wenigstens eine Gaseintrittöffnung (140), die im Übergangsbereich vom ersten und zweiten Abschnitt angeordnet ist, und wenigstens
15 eine Gasaustrittöffnung (150, 160), die sowohl im ersten als auch im dritten Abschnitt vorgesehen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Einrichtung zur Erzeugung einer periodischen mechanischen Störung
20 (130) mit einer Welle (170), an der wenigstens ein, vorzugsweise sechs oder mehr, Arme (180, 180') vorgesehen sind, die durch Drehung der Welle (170) eine periodische, mechanische Störung des fließenden Polyester materials bewirken. Die Einrichtung kann auch eine erste Welle und eine zweite Welle umfassen, wobei an jeder Welle wenigstens ein Arm vorgesehen ist.

25

Fig. 2 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform für eine erfindungsgemäße Vorrichtung, nämlich einen Schachtkristallisator 70, in dem die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden kann. Das Granulat wird in der 2. Stufe, wie in Fig. 2 dargestellt, in einen kontinuierlich arbeitenden, senkrecht stehenden dreiteiligen Schachtkristallisator 70 mit einer, in der Längsachse installierten zentrierten drehbaren Welle 170 eingebracht. Im ersten und zweiten
30 Abschnitt 80, 90 des Schachtkristallisators, Zone 3 und 4, sind Arme 180, 180' mit geringem Strömungswiderstand in bestimmten Abständen an der Welle angebracht, durch die eine periodische mechanische Störung des Schüttgutes

erreicht wird. Aufgrund der Granulatbewegung wird eine Agglomeratbildung (Verklebung) des Materials verhindert. Im dritten Abschnitt 100 des Schachtkristallisators wird das Granulat in Zone 5 ohne Störung behandelt.

- 5 In der 3. und 4. Zone wird das Granulat periodisch mechanisch gestört, während in der 5. ungestörten Zone eine Verweilzeitvergleichmäßigung bei beginnender Postpolykondensation stattfindet.

- 10 Die Gasführung erfolgt in der Art, dass das Gas zwischen der 3. und 4. Zone (erster und zweiter Abschnitt des Schachtkristallisators) über eine Gaseinlassöffnung 140 zugeführt wird und den Kristallisator im oberen bzw. ersten Abschnitt 80 über eine Gasaustrittsöffnung 150 und anteilmäßig auch unteren bzw. dritten Abschnitt 100 über eine Gasaustrittsöffnung 160 wieder verlässt. Dabei wird das Gas in der 3. Zone (erster Abschnitt des Schachtkristallisators) im Gegenstrom zum Granulat und in der 4. und 5. Zone im Gleichstrom (zweiter und dritter Abschnitt des Schachtkristallisators) geführt.

- 20 Die Gasaustrittsöffnungen (150, 160) sind dabei bevorzugt so angeordnet, dass das durch die Gaseintrittsöffnung (140) eingeleitete Gas möglichst lange mit dem Granulat im Gegen- bzw. im Gleichstrom geführt wird, d.h. am Anfang des ersten Abschnitts (80) und am Ende des dritten Abschnitt (100) des Schachtkristallisators (70).

- 25 In der 3. Zone (erster Abschnitt 80 des Schachtkristallisators 70) wird das PET-Granulat unter periodisch einwirkender mechanischer Störung bevorzugt mittels heißem Gas, insbesondere Stickstoff, im Gegenstrom zum Granulat mit einem Gas-Schnitzelverhältnis von 1-3 und einer Verweilzeit von 30-60 min. auf 190-220 °C aufgeheizt.

- 30 In der 4. Zone (zweiter Abschnitt 90 des Schachtkristallisators 70) wird das PET unter periodisch einwirkender mechanischer Störung bevorzugt bei 190-220 °C mit dem Gas, insbesondere Stickstoff, im Gleichstrom bei einem Gas-Chip-Verhältnis von 0.5-1 weiter kristallisiert und vergleichsmässig. Die Verweilzeit beträgt 30-60 min.

Das in der 3. und 4. Zone auf diese Weise behandelte PET-Granulat wird bevorzugt in der ungestörten 5. Zone (Abschnitt 100 des Schachtkristallisators 70) bei einer Temperatur von 190-215 °C im Gleichstrom mit einem Gas/Schnitzel-
5 Verhältnis von 0.1-1 in der Weise behandelt, dass bei einer mittleren Verweilzeit von 60-180 min., neben der Aldehyd-Reduzierung und Kristallisation, hier bereits eine geringe Postpolykondensation stattfindet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dadurch die Klebeneigung des Granulates wesentlich verringert.

10

Die Gesamtverweilzeit des Polyestermaterials in der 1. und 2. Stufe der Kristallisation, wenn diese die vorstehend beschriebenen die Zonen 1 bis 5 umfasst, beträgt vorzugsweise zwischen 100 — 350 min., insbesondere 130 — 330 min., wobei das Verweilzeitverhältnis, in der 1. Stufe im Vergleich zur Verweilzeit in
15 der 2. Stufe 1: 4 bis 1: 32 ist. Insbesondere bevorzugt beträgt das Verweilzeitverhältnis in der 1. und 2. Stufe der Kristallisation, wenn diese Stufen die Zonen 1 bis 5 umfassen, eine Verweilzeit in den Zonen 3 und 4, die 4- bis 6-mal so lange ist, wie in den Zonen 1 und 2 und eine Verweilzeit in der Zone 5, die 2- bis 3-mal so lange ist, wie in den Zonen 3 und 4.

20

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Polyestermaterial hat bevorzugt eine I.V. von mindestens etwa 0,3 dl/g, bevorzugter etwa 0,3 dl/g bis etwa 0,9 dl/g, noch bevorzugter etwa 0,3 dl/g bis 0,8 dl/g, besonders bevorzugt etwa 0,66 dl/g bis 0,9 dl/g, insbesondere etwa 0,72 bis 0,8 dl/g. Insbesondere bevorzugt wird ein Polyestermaterial eingesetzt, das eine I.V. von mindestens etwa
25 0,66 dl/g, bevorzugter etwa 0,66 bis 0,8 dl/g und insbesondere etwa 0,72 bis 0,8 dl/g hat, da das dabei erhaltene Material einen gewünscht niedrigen Gehalt an Acetaldehyd aufweist, nämlich < 10 ppm, insbesondere < 1 ppm, und daher geeignet ist, ohne anschließende SSP zu Polyesterformkörpern, bei denen ein
30 niedriger Acetaldehydgehalt erforderlich ist, wie Flaschen, weiterverarbeitet zu werden. Überraschend wurde somit gefunden, dass beim Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens Polyestermaterial, wie Granulat, mit einer hohen I.V. eingesetzt werden kann.

Wenn Polyestermaterial mit einer I.V. von mindestens etwa 0,3 dl/g bis etwa 0,72 dl/g eingesetzt wird, wird vorzugsweise danach eine SSP durchgeführt.

5 Da teilkristalliner Polyester während der Kristallisation im Kristallisator und im folgenden Festphasenpolykondensationsreaktor durch eine hohe exotherme Wärmeentwicklung zu erhöhter Agglomeratbildung neigen kann und diese Verklebungen so stark sein können, daß sie sich bei der Anwendung üblicher Kristallisations- und Festphasenpolykondensationsverfahren nicht mehr voneinander lösen, ist es bevorzugt, im erfindungsgemäßen Verfahren kugelförmiges Polyester-
10 material einzusetzen. Es können jedoch auch andere Granulatformen eingesetzt werden, wie zylinderförmiges oder schuppenförmiges Granulat.

Zylindrischen Granulate sind jedoch nicht bevorzugt, da sie wegen der Flächen und Kanten leichter verkleben und der Abrieb größer ist. Durch die Asymmetrie der zylindrischen Chips ist eine gleichmäßige Kristallisation vom Mantel zum
15 Kern des Chips schwierig. Der Einsatz von annähernd kugelförmigen Chips hat im Vergleich zum gleichgewichtigen zylindrischen Chip die Vorteile einer gleichmäßigeren Kristallisation, einer verbesserten Molmassenverteilung im Chip und eines 5 - 10 % höheren Schüttgewichts. Als weiterer wesentlicher
20 Vorteil ist der bei Verwendung von kugelförmigen Chips niedrigere anfallende Staubanteil zu sehen.

Insbesondere bevorzugt hat das eingesetzte Granulat eine Oberfläche von 1,45 - 2.0 m²/kg, vorzugsweise 1,50 bis 1,85 m²/kg.
25

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Granulat hat vorzugsweise einen einheitlichen Kristallisationsgrad von etwa 49 bis etwa 53 %, insbesondere etwa 52 %, und ist in dieser Kristallisationstechnologie so vorbehandelt, dass Verklebungen des PET-Granulates infolge exothermen Reaktionen in
30 einer gegebenenfalls nachfolgenden Feststoffnachkondensation vermieden werden.

Das erfindungsgemäß erhaltene Granulat hat vorzugsweise einen Acetaldehydgehalt von <10 ppm, besonders bevorzugt 0.5-5 ppm und insbesondere <

1 ppm.

Der Staubanteil des Granulats beträgt vorzugsweise nach der erfindungsgemäßen Kristallisation <10 ppm.

5

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der 2-stufigen Kristallisation, insbesondere durch Verwendung einer Wirbelbett- und Schachtkristallisation, ein Polyestergranulat mit geringem Acetaldehydwert, geringer Acetaldehydreformation, hervorragender Farbbrillanz, sehr kleinen Staubwerten, ohne Verklebungen und beim Einsatz von Chips mit hohen I.V. zwischen 0.66 — 0.90 dl/g aus der Schmelzepolykondensation, wobei auf eine anschließende Festphasenpolykondensation verzichtet werden kann, hergestellt werden kann.

15 Das erfindungsgemäß erhaltene Granulat hat bevorzugt eine I.V. — Schwankung von weniger als 1,5%.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterformkörpern, wobei Polyestermaterial, insbesondere Granulat, erhält-
20 lich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Festphasenpolykondensation verwendet wird.

Insbesondere kann Polyestermaterial, besonders in Form von Granulat oder Chips, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde und mit
25 einer I.V. aus der Schmelzepolykondensation von > 0.66 dl/g, direkt ohne weitere Aufkondensation in einem Festphasenpolykondensationsreaktor der Verarbeitung im Streckblas- oder Spritzstreckblasverfahren zur Herstellung der Polyesterformkörper zugeführt werden. Andererseits kann Polyestermaterial geringerer I.V. nach der Schmelzepolykondensation und nach dem erfindungsgemä-
30 ßen Kristallisationsverfahren anschließend einer üblichen Festphasenpolykondensation, die sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitet, unterzogen werden und sodann zur Herstellung von Polyesterformkörpern verwendet werden.

Die Polyesterformkörper werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten technischen Fäden.

5 Die Erfindung wird nunmehr anhand einiger, in keiner Weise einschränkender Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Die angegebenen Eigenschaftswerte wurden hierbei wie folgt ermittelt:

10 Die Intrinsic-Viskosität (I.V.) wurde bei 25 °C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1 2-Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) gemessen.

15 Die COOH-Endgruppenkonzentration wurde mittels photometrischer Titration mit 0,05 ethanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung eines Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70:30 Gew.-Teile) bestimmt.

20 Die Bestimmung von Diethylenglykol (DEG), Isophthalsäure (IPA) und 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) im Polyester erfolgt mittels Gaschromatographie nach vorangegangener Methanolyse von 1 g Polyester in 30 ml Methanol unter Zusatz von 50 mg/l Zinkacetat im Bombenrohr bei 200 °C.

25 Die Messung des Trübungswertes in "nephelometrischen Trübungseinheiten" (NTU) erfolgte an einer 10 Gew.-%-igen Lösung von Polyester in Phenol/Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) mit einem Nephelometer der Fa. Hach (Typ XR, nach US-Patent 4 198 161) in einer Küvette mit 22,2 mm Durchmesser in Analogie zu der für Wasser gebräuchlichen Norm DIN 38404, Teil 2. Gemessen wird die Intensität des Streulichtes im Vergleich zu einer Formazin-Standardlösung abzüglich des Wertes vom Lösungsmittel (ca. 0,3 NTU).

30 Die Messung der Farbwerte L und b erfolgte nach HUNTER. Die Polyesterchips wurden zunächst im Trockenschrank bei 135 ± 5 °C während einer Stunde kristallisiert. Die Farbwerte wurden danach ermittelt, indem in einem Dreibereich-farbmeßgerät der Farbton der Polyesterprobe mit drei Fotozellen, denen je ein Rot-, Grün- und Blaufilter vorgeschaltet war, gemessen wurde (X-, Y- und Z-

Werte): Die Auswertung erfolgte nach der Formel von HUNTER, wobei

$$L = 10 \sqrt{Y} \text{ und}$$

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y (Y - 0,8467 Z)}}$$

ist.

Der Acetaldehyd wurde durch Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß aus Polyester ausgetrieben und der Acetaldehyd im Gasraum des Gefäßes gaschromatographisch mit dem Head space-Injektionssystem H540, Perkin Elmer; Trägergas: Stickstoff; Säule: 1,5 m Edelstahl; Füllung: Poropack Q, 80 — 100 mesh; Probemenge: 2g; Heiztemperatur: 150 °C. Heizdauer: 90 min. bestimmt.

Zur Bestimmung der Acetaldehydwiederbildungsrate wurden PET-Chips gemahlen und das Mahlgut in einem Thermodesorber unter definierten Bedingungen aufgeschmolzen (300 °C und drei Verweilzeiten: 12 — 25 min.). Der Gehalt des entstandenen und auf Tenax adsorbierten Acetaldehyds wurde anschließend gaschromatografisch bestimmt.

Die Staubanalyse wird gravimetrisch durchgeführt. Dazu werden 1kg Chips mit Methanol gewaschen, das Waschmittel über ein Filter abfiltriert und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Beispiel 1 (Vergleich)

Im Beispiel 1 wurden annähernd amorphe zylindrische Chips mit einem Gewicht von 15.5 mg/Chip und mit einer Oberfläche von 1.85 m²/kg, einem Schüttgewicht von 790 kg/m³ und einer I.V. von 0.612 dl/g, aus dem Schmelzepolykondensationsverfahren zur Herstellung von leicht modifiziertem PET für Flaschen für die Befüllung mit Süßgetränken mit Gas (CSD), Wasser oder anderen Füllmedien kristallisiert und festphasenpolykondensiert.

Beispiel 2

Im Beispiel 2 wurden annähernd runde Chips mit einem Gewicht von 15.5 mg, einer Oberfläche von 1.55 m²/kg und einem Schüttgewicht von 840 kg/m³ eingesetzt und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kristallisiert und anschließend nach Standardverfahren festphasenpolykondensiert.

Einsatzmaterial in den Beispielen 1 und 2:

- 10 Katalysatorgehalt Sb: 200 ppm, Phosphorgehalt: 17 ppm, Cobalt: 15 ppm, Blauer Farbstoff: 0.5 ppm, IPA :2 Ma-%, DEG: 1.3 Ma-%.

Die Ergebnisse des Beispiels 1 werden in der Tabelle 1.1 und die Ergebnisse aus dem Beispiel 2 in Tabelle 1.2 dargestellt.

Tabelle 1.1 Beispiel 1 (Standardkristallisation mit nachfolgender SSP)

Analysen	Einsatzmaterial Zylindrische Chipsform	1. Kristallisator Wirbelbettkri- stallisator VWZ: 60min. T: 200°C	2. Kristallisator Schaufelkri- stallisator VWZ: 75min. T: 219°C	SSP VWZ:12 Std. T: 208.5°C Delta I.V.= 0.200[dl/g]
I.V. [dl/g]	0.612	0.617	0.621	0.812
COOH [mmol/kg]	27	28	26	28
DSC: Tm/Tk/Tg [°C]	250/143/78			250.5 /145 /79.7
Farbe L	82.7	84.9	87.7	89
Farbe a	-1.6	-1.4	-1.4	-1.4
Farbe b	-3.6	-0.8	-0.7	-0.5
AA [ppm]	45	9.1	3.5	0.5
KTG [°C]	-	48.5	51	55.6
AA- Nachbil- dung [ppm]	-			9.7
Staub [ppm]	-	< 10	> 500	> 500

VWZ = Verweilzeit, T = Temperatur

Tabelle 1.2 Beispiel 2

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zone 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 60min. T: 200°C	2. Kristallisation Schachtkristallisator (Zonen 3 bis 5) VWZ: 180min. T: 215°C	SSP VWZ: 12Std. T: 207.5°C Delta I.V.= 0.240[dl/g]
I.V. [dl/g]	0.602	0.616	0.636	0.842
COOH [mmol/kg]	30	27	26	26
DSC Tm/Tk/Tg [°C]	250/143/78.4	-	-	251/145/80. 1
Farbe L	83	85.1	88.1	89.4
Farbe a	-1.7	-1.4	-1.3	-1.3
Farbe b	-3.3	-1.0	-0.6	-0.6
AA [ppm]	55	8.8	1	0.2
KTG [°C]	-	46.1	53.1	55.2
AA-Nachbildung [ppm]	-			9.3
Staub [ppm]	< 10	< 10	< 10	< 10

Beispiele 3 und 4

- In einem weiteren Versuch wurden annähernd runde Chips mit einem Gewicht von 15.5 mg und mit einer Oberfläche von 1.55 m²/kg, einem Schüttgewicht von 5 840 kg/m³ und einer hohen I.V. von 0.79 - 0.80 dl/g, hergestellt nach dem Schmelzepolykondensationsverfahren, mit zwei verschiedenen Katalysatorsystemen nach dem erfindungsgemäßen Kristallisationsverfahren zu fertigem Flaschengranulat verarbeitet, so daß eine Weiterverarbeitung der leicht modifizierten PET-Chips zu Flaschen für die Befüllung mit Süßgetränken, Wasser und 10 anderen Füllgütern ohne weiteres möglich wurde. Die Ergebnisse werden in den Tabellen 2.1 und 2.2 dargestellt.

Einsatzmaterial im Beispiel 3, Tabelle 2.1.

- 15 Katalysatorgehalt Antimon (Sb): 250 ppm, Phosphorgehalt: 50 ppm, Cobalt: 25 ppm, Blauer Farbstoff: 1.0 ppm, IPA :2.0 Ma %, DEG: 1.3 Ma %

Tabelle 2.1. Beispiel 3

Analysen	Einsatzmateri- al Kugelförmige Chipsform Katalysator: 250 ppm Sb	1. Kristallisati- on (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkri- stallisator VWZ: 60min. T: 200°C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristalli- sator VWZ: 180min. T: 215°C Delta I.V.= 0.017[dl/g]
I.V. [dl/g]	0.804	0.799	0.812
COOH [mmol/kg]	22	20	18
DSC Tm/Tk/Tg [°C]	248/152/79		
Farbe L	76	85	86.5
Farbe a	-2	-1.7	-1.5
Farbe b	-5.5	-3.3	-2
AA [ppm]	80	15	3.2
KTG [°C]	-	47.1	52.6
AA- Nachbil- dung[ppm]			9.5
Staub [ppm]	< 10	< 10	< 10

Einsatzmaterial im Beispiel 4, Tabelle 2.2

5

Katalysatorgehalt ECOCAT B ®: Metall 5 ppm, Phosphorgehalt: 10 ppm, blau-
er/roter Farbstoff: 1.5/1.25 ppm, IPA : 2.0 Ma-%, DEG: 1.3 Ma-%,

Tabelle 2.2 Beispiel 4

Analysen	Einsatzmateri- al Kugelförmige Chipsform Katalysator: ECOCAT B [®] 5 ppm Metall	1. Kristallisati- on (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkri- stallisator VWZ:60min./T: 200°C	2. kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristalli- sator VWZ:180min/ T:215°C Delta I.V.= 0.032 [dl/g]
I.V. [dl/g]	0.795	0.797	0.827
COOH [mmol/kg]	15	14	13
DSC Tm/Tk/Tg [°C]	248/152/79.5		
Farbe L	72	81	84
Farbe a	-3.5	-2.2	-2
Farbe b	1.4	1.7	1.9
AA [ppm]	40	7.9	0.8
KTG [°C]	-	47.8	52.7
AA- Nachbil- dung [ppm]			8.9
Staub [ppm]	<10	< 10	<10

5 Vor der Verarbeitung zu Preforms und Flaschen an einer Einstufenmaschine von ASB (Injection stretch blow moulding machine) vom Typ 250 EX HAT, 6 Kavitätenwerkzeug, mit einer Leistung von 800 - 1000 Flaschen / Stunde wurde

dieses Material in einem Challenger Trockner bei 170 °C über 4 Stunden getrocknet.

- Die Preform- und Flaschenherstellung verlief problemlos. Die Transparenz der
- 5 Flaschen war gut und farbneutral. Der Acetaldehydgehalt nach der üblichen Headspacemethode lag bei den Flaschen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 1.6 — 1.9 µg/l im Vergleich zu den Flaschen nach der herkömmlichen Festphasenpolykondensation mit zylindrischen Chips mit 2.2 - 2.6 µg/l. Die mechanischen Eigenschaften der Flaschen unterschieden sich nicht.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern, umfassend
eine Kristallisation eines Polyestermaterials, dadurch gekennzeichnet,
dass die Kristallisation in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei
in der 1. Stufe teilkristallines Polyestermaterial bereit gestellt wird,
und
10 in der 2. Stufe das teilkristalline Polyestermaterial bei für die Kristallisation geeigneten Temperaturen (i) unter mechanischer Störung und Gas im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom, und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom fließt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das in der 1. Stufe bereitgestellte teilkristalline Polyestermaterial einen Kristallisationsgrad von etwa 40 bis etwa 48% hat.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das teilkristalline Polyestermaterial in der 1. Stufe dadurch bereitgestellt wird, dass das Polyestermaterial durch Verwirbelung in einem Gasstrom und ansteigenden Temperaturen von etwa 170 bis etwa 210 °C bei einer Verweilzeit von bis zu etwa 30 min. behandelt wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Verwirbelung des Polyestermaterials in einem Wirbelbettkristallisator durchgeführt wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei in der 1. Stufe die Verwirbelung in einer 1. Zone in einem Wirbelbett mit Mischcharakteristik und in einer 2. Zone in einem Wirbelbett mit kontrollierter Granulatströmung durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Verwirbelung mit Gas einer Gasgeschwindigkeit von etwa 3,2 bis 4 m/s in der 1. Zone und einer Gasgeschwindigkeit von etwa 2,1 bis 2,7 m/s in der 2. Zone durchgeführt wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die in der 2. Stufe verwendete Temperatur etwa 190 bis etwa 220 °C beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Verweilzeit in der 2. Stufe (i) etwa 30 bis etwa 60 min., in der 2. Stufe (ii) etwa
10 30 bis etwa 60 min., und in der 2. Stufe (iii) etwa 60 bis etwa 180 min. beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die 2. Stufe in einem Schachtkristallisator durchgeführt wird.
15
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das verwendete Polyestermaterial, Granulat, vorzugsweise kugelförmiges Granulat ist.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei die Gesamtverweilzeit des Polyestermaterials in der 1. und 2. Stufe etwa 100 bis 350 min. beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, wobei das Verweilzeitverhältnis des Polyestermaterials in der ersten Stufe zu der 2. Stufe etwa
25 1:4 bis 1:32 ist.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Polyestermaterial, das in der Kristallisation eingesetzt wird eine I.V. von mindestens 0,3 dl/g hat.
30
14. Verfahren zur Herstellung von Polyesterformkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass Polyestermaterial erhältlich nach einem der vorstehenden Ansprüche ohne Festphasenpolykondensation verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Polyesterformkörper ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten technischen Fäden.
- 5
16. Vorrichtung (70) zum Kristallisieren von Polyestermaterial in Granulatform mit drei aufeinanderfolgenden Abschnitten (80,90,100) wenigstens einer Einlassöffnung (110), die im ersten Abschnitt (80) vorgesehen ist,
- 10
- wenigstens einer Auslassöffnung (120), die im dritten Abschnitt (100) vorgesehen ist,
- einer Einrichtung zum Bewirken einer mechanische Störung des Polyestermaterials (130), die im ersten und zweiten Abschnitt (80,90) vorgesehen ist,
- 15
- wenigstens einer Gaseintrittöffnung (140), die im Übergangsbereich vom ersten und zweiten Abschnitt (80,90) angeordnet ist, und wenigstens einer Gasaustrittöffnung (150,160), die sowohl im ersten (80) als auch im dritten Abschnitt (100) vorgesehen ist.
- 20
17. Vorrichtung nach Anspruch 16, in welcher die Einrichtung (130) eine Welle (170) umfasst, an der wenigstens ein Arm (180) vorgesehen ist.
18. Vorrichtung nach Anspruch 16, in welcher die Einrichtung zum Bewirken einer mechanischen Störung des Polyestermaterials eine erste Welle und eine zweite Welle umfasst, wobei an jeder Welle wenigstens ein Arm
- 25
- vorgesehen ist.

1/2

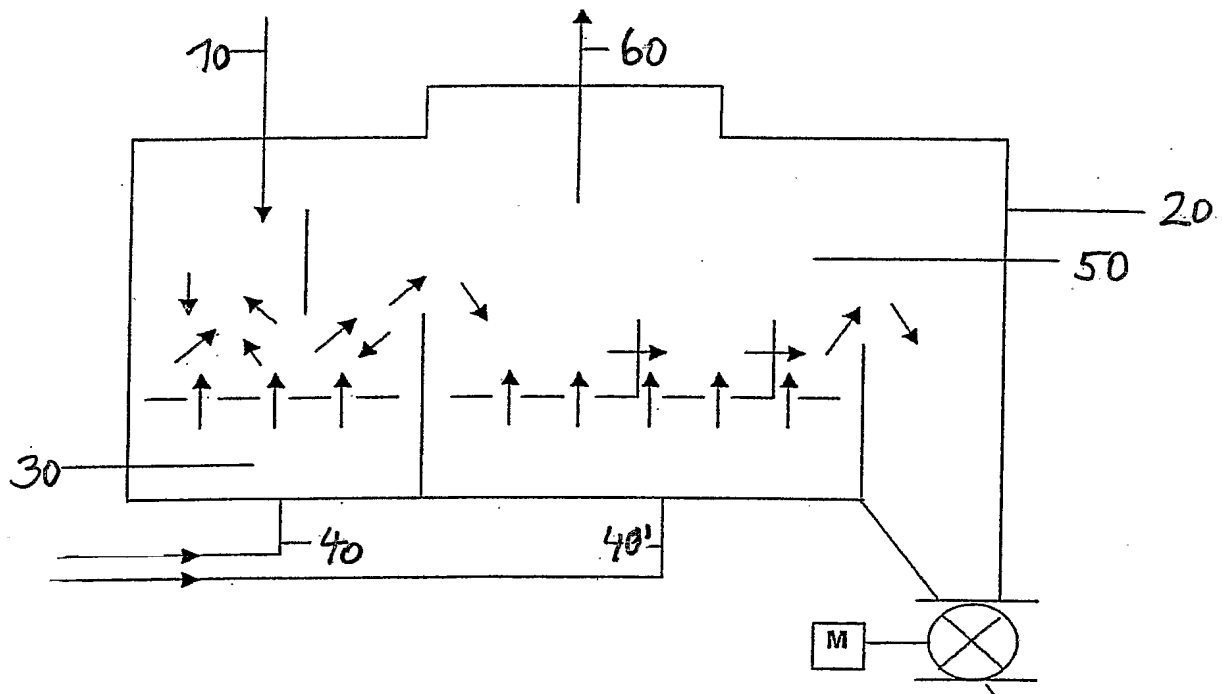


Fig. 1

2/2

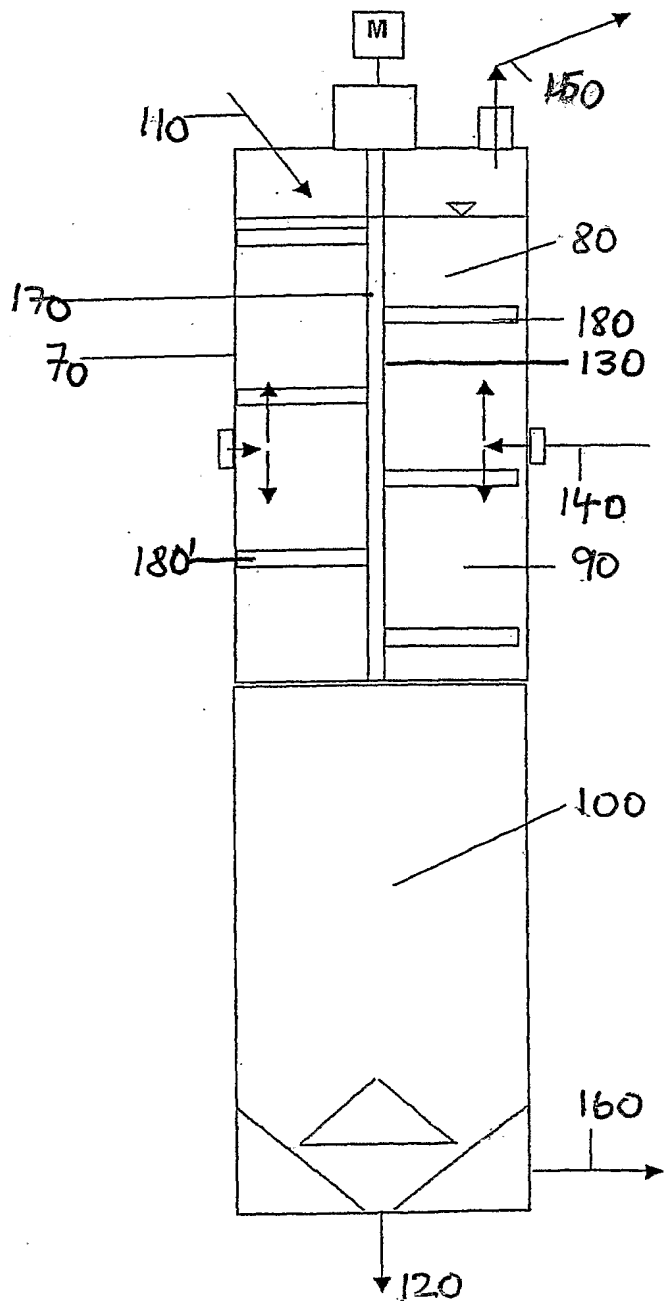


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II International Application No

PCT/EP 02/08769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/80 C08G63/88 C08G63/90 C08G63/78 B29B13/02
 B29B9/16 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B29B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 222 714 A (COBARR SPA) 20 May 1987 (1987-05-20) cited in the application claims 1-12 ----	1-18
A	EP 0 712 703 A (SINCO ENG SPA) 22 May 1996 (1996-05-22) paragraphs '0026!-'0034!; claims 1-11; figure 1 ----	1-18
A	US 5 090 134 A (HAENI BEAT ET AL) 25 February 1992 (1992-02-25) claims 1-24; figure 1 ----	1-18
A	US 5 558 678 A (WEGER FRIEDRICH) 24 September 1996 (1996-09-24) claims 1-7; figure 1 -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2002

Date of mailing of the international search report

27/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frison, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08769

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0222714	A	20-05-1987	IT 1188199 B	07-01-1988
			AT 395013 B	25-08-1992
			AT 305386 A	15-01-1992
			AT 73151 T	15-03-1992
			DE 3684100 D1	09-04-1992
			EP 0222714 A2	20-05-1987
			IL 80626 A	31-01-1991
			IN 168648 A1	11-05-1991
			TR 24455 A	10-10-1991
EP 0712703	A	22-05-1996	IT MI942355 A1	20-02-1995
			AU 688978 B2	19-03-1998
			AU 3666195 A	30-05-1996
			CA 2162233 A1	22-05-1996
			CN 1133309 A ,B	16-10-1996
			DE 69525132 D1	14-03-2002
			DE 69525132 T2	22-08-2002
			EP 0712703 A2	22-05-1996
			ES 2169740 T3	16-07-2002
			JP 2971792 B2	08-11-1999
			JP 8225637 A	03-09-1996
			KR 201668 B1	15-06-1999
			PL 311408 A1	27-05-1996
			US 5714571 A	03-02-1998
US 5090134	A	25-02-1992	AT 96369 T	15-11-1993
			DE 58906032 D1	02-12-1993
			EP 0379684 A2	01-08-1990
			ES 2060728 T3	01-12-1994
			JP 2269119 A	02-11-1990
			JP 3073498 B2	07-08-2000
			KR 137659 B1	30-04-1998
US 5558678	A	24-09-1996	US 5119570 A	09-06-1992
			EP 0597155 A1	18-05-1994
			CN 1096734 A ,B	28-12-1994
			DE 59208466 D1	12-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08769

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/80 C08G63/88 C08G63/90 C08G63/78 B29B13/02
B29B9/16 B01J19/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B29B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 222 714 A (COBARR SPA) 20. Mai 1987 (1987-05-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12 ---	1-18
A	EP 0 712 703 A (SINCO ENG SPA) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Absätze '0026!-'0034!; Ansprüche 1-11; Abbildung 1 ---	1-18
A	US 5 090 134 A (HAENI BEAT ET AL) 25. Februar 1992 (1992-02-25) Ansprüche 1-24; Abbildung 1 ---	1-18
A	US 5 558 678 A (WEGER FRIEDRICH) 24. September 1996 (1996-09-24) Ansprüche 1-7; Abbildung 1 -----	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Frison, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08769

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0222714	A	20-05-1987	IT 1188199 B	07-01-1988
			AT 395013 B	25-08-1992
			AT 305386 A	15-01-1992
			AT 73151 T	15-03-1992
			DE 3684100 D1	09-04-1992
			EP 0222714 A2	20-05-1987
			IL 80626 A	31-01-1991
			IN 168648 A1	11-05-1991
			TR 24455 A	10-10-1991
EP 0712703	A	22-05-1996	IT MI942355 A1	20-02-1995
			AU 688978 B2	19-03-1998
			AU 3666195 A	30-05-1996
			CA 2162233 A1	22-05-1996
			CN 1133309 A ,B	16-10-1996
			DE 69525132 D1	14-03-2002
			DE 69525132 T2	22-08-2002
			EP 0712703 A2	22-05-1996
			ES 2169740 T3	16-07-2002
			JP 2971792 B2	08-11-1999
			JP 8225637 A	03-09-1996
			KR 201668 B1	15-06-1999
			PL 311408 A1	27-05-1996
			US 5714571 A	03-02-1998
US 5090134	A	25-02-1992	AT 96369 T	15-11-1993
			DE 58906032 D1	02-12-1993
			EP 0379684 A2	01-08-1990
			ES 2060728 T3	01-12-1994
			JP 2269119 A	02-11-1990
			JP 3073498 B2	07-08-2000
			KR 137659 B1	30-04-1998
US 5558678	A	24-09-1996	US 5119570 A	09-06-1992
			EP 0597155 A1	18-05-1994
			CN 1096734 A ,B	28-12-1994
			DE 59208466 D1	12-06-1997